

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-277385

(43)Date of publication of application : 22.10.1996

---

(51)Int.Cl. C09J187/00  
C08G 59/40  
C08G 59/40  
C08G 83/00  
C09J 4/00

---

(21)Application number : 07-104795 (71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1995 (72)Inventor : NIWA MAKOTO  
OTA HIROYUKI

---

(54) ACTIVE ENERGY RAY CURING TYPE TACKY AGENT COMPOSITION

---

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an active energy ray curing type tacky agent composition comprising an oxetane ring-containing compound and an optically cationic polymerization initiator, having no problem of a smell, excellent in tackiness and actual use.

CONSTITUTION: This active energy ray curing type tacky agent composition comprises (A) a compound containing one to four oxetane rings, more preferably (B) an epoxy group-containing compound such as phenyl glycidyl ether, etc., (C) a vinyl ether group-containing compound such as hydroxyethyl vinyl ether, etc., (D) a (meth)acryloyl group-containing compound and (E) an optically cationic polymerization initiator such as a diaryl idonium, etc.

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination] 04.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-277385

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 187/00	J B D		C 0 9 J 187/00	J B D
C 0 8 G 59/40	N K E		C 0 8 G 59/40	N K E
	N L E			N L E
83/00	N U W		83/00	N U W
C 0 9 J 4/00	J B K		C 0 9 J 4/00	J B K
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 12 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-104795

(22) 出願日 平成7年(1995)4月5日

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 丹羽 真

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜  
合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 太田 博之

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜  
合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 臭気の問題がなく、又その硬化物が種々の粘着性能に優れる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物の提供。

【構成】 1～4個のオキセタン環を有する化合物及び光カチオン重合開始剤からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1～4 個のオキセタン環を有する化合物及び光カチオン重合開始剤からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項 2】 エポキシ基を有する化合物をさらに含有する請求項 1 の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項 3】 ビニルエーテル基を有する化合物をさらに含有する請求項 1 又は同 2 の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項 4】 (メタ) アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤をさらに含有する請求項 1、同 2 又は同 3 の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オキセタン環を有する化合物からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物に関するものであり、粘着剤を製造・使用する分野で賞用されるものである。尚、本明細書においては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と表す。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、粘着剤組成物としては、樹脂をトルエン、キシレン及び酢酸エチル等の有機溶剤により溶解した組成物が使用されていたが、これらの有機溶剤は、作業者に対する有害性、火災の危険性、環境汚染、乾燥速度が遅い、資源の浪費等の問題を有するため、有機溶剤を含有しないか又は含有量の少ない粘着剤について種々の検討がなされている。近年、これらの問題を解決する、紫外線又は電子線といった活性エネルギー線の照射により硬化し、有機溶剤を必須成分として含まない無溶剤系の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物が検討されている。該粘着剤組成物としては、活性エネルギー線開始ラジカル重合により硬化する、アクリル系重合体をアクリル酸ブチル及びアクリル酸-2-エチルヘキシル等の低沸点を有するアクリル系単量体に溶解した組成物が知られているが、これらの粘着剤組成物は、低沸点のアクリル系単量体が特有の臭気を有するため、組成物の悪臭の問題があり、さらに粘着剤組成物として必要な物性、例えば粘着力等が必ずしも満足のゆくものではなかった。最近、優れた粘着特性を発揮する粘着剤組成物として、ポリエステルアクリレート系粘着剤組成物が提案されている。しかしながら、該組成物は、常温における粘度が高いために、塗工の際には、ホットメルトコーター等の高価な設備を必要であり、又粘度を低減させるためには、通常該組成物をアクリル酸及び/又はアクリル系単量体等の一般的なビニル化合物で希釈する必要があるが、この場合には、得られる組成物の粘着性能が損なわれ、実用性が失われてしまっていた。

【0003】 活性エネルギー線開始ラジカル重合以外の活性エネルギー線硬化技術としては、活性エネルギー線

開始カチオン重合技術が実用化されている。特に活性エネルギー線開始カチオン重合は酸素によって阻害されないで、不活性雰囲気下で実施しなければならないという制限はなく、空気中で速やか且つ完全な重合を行うことができるという利点を有する。今日まで、活性エネルギー線開始カチオン重合技術は、エポキシ樹脂及びビニルエーテルという2種類のモノマーの重合に集中していた。特に光硬化型エポキシ樹脂は、その塗膜が耐熱性及び耐薬品性に優れている。しかしながら、従来の光硬化型エポキシ樹脂は、粘着剤組成物として使用した場合、粘着性が十分なものではなかった。一方、光硬化性ビニルエーテルは、揮発性があったり、臭気の強いものが多く、又粘着剤組成物として使用した場合、粘着性が十分ではなかった。

## 【0004】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、これらの問題を解決する、臭気の問題がなく、その硬化物が種々の粘着性能に優れた活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、種々の検討により、特定の構造を有する環状エーテルからなる組成物が、活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物として上記の課題を解決することができることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明の第1発明は、1～4 個のオキセタン環を有する化合物及び光カチオン重合開始剤からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物、第2発明はエポキシ基を有する化合物をさらに含有する第1発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物、第3発明はビニルエーテル基を有する化合物をさらに含有する第1発明又は第2発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物、第4発明は(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤をさらに含有する第1発明、第2発明又は第3発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】 1～4 個のオキセタン環を有する化合物 本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4 個有するものである。オキセタン環を5 個以上有する化合物を使用すると、組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になったり、又組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4 個有する化合物であれば、種々のものが使用できる。1 個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(1)で示される化合物等が挙げられる。

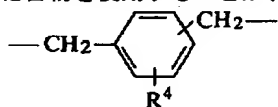
## 【0007】

## 【化 1】



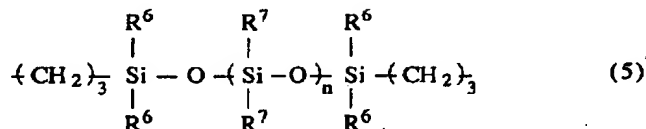
(1)

【0008】式(1)において、 $R^1$  は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基である。 $R^2$  は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは3-ブテニル基等の炭素数2~6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数2~6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基或いはブトキシカルボニル基等の炭素数2~6個のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基或いはペンチルカルバモイル基等の炭素数2~6個のN-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、



【0013】式(3)において、 $R^4$  は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1~4個のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、又はカルバモイル基である。

【0014】



(5)

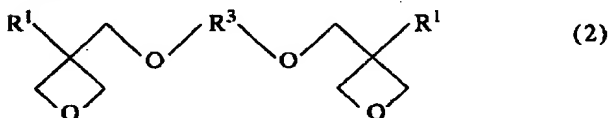
【0017】式(5)において、 $R^6$  は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、又はアリール基である。 $n$  は、0~2000の整数である。 $R^7$  はメチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、

得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

【0009】つぎに、2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0010】

【化2】



(2)

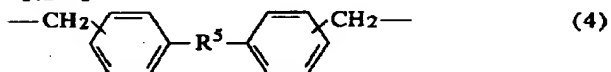
【0011】式(2)において、 $R^1$  は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。 $R^3$  は、例えば、エチレン基、プロピレン基或いはブチレン基等の線状或いは分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基或いはポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基或いはブテニレン基等の線状或いは分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。又、 $R^3$  は、下記式(3)、(4)及び(5)で示される基から選択される多価基でもある。

【0012】

【化3】

(3)

【化4】



(4)

【0015】式(4)において、 $R^5$  は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である。

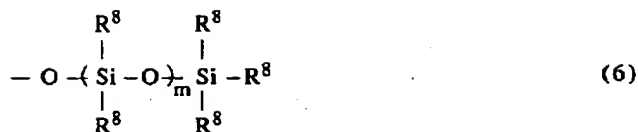
【0016】

【化5】

又はアリール基である。 $R^7$  は、下記式(6)で示される基から選択される基でもある。

【0018】

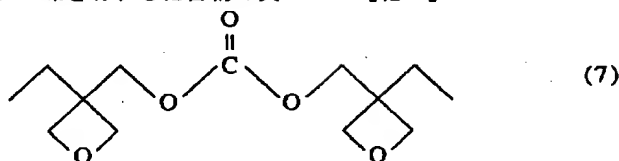
【化6】



【0019】式(6)において、 $R^8$  は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、又はアリール基である。 $m$ は、0~100の整数である。2個のオキセタン環を有する化合物の具

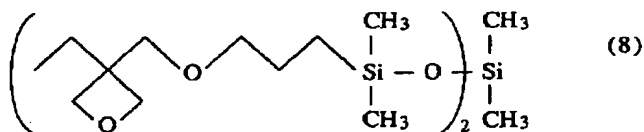
体例としては、下記式(7)及び(8)で示される化合物等が挙げられる。

【0020】  
【化7】



【0021】式(7)で示される化合物は、式(2)において、 $R^1$  がエチル基、 $R^3$  がカルボキシル基である化合物である。

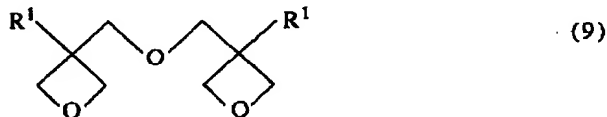
【0022】  
【化8】



【0023】式(8)で示される化合物は、一般式(2)において、 $R^1$  がエチル基、 $R^3$  が式(5)で  $R^6$  及び  $R^7$  がメチル基、 $n$  が1である化合物である。

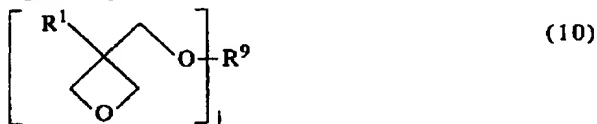
【0024】2個のオキセタン環を有する化合物において、上記した化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(9)で示される化合物がある。式(9)において、 $R^1$  は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。

【0025】  
【化9】



【0026】3~4個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(10)で示される化合物等が挙げられる。

【0027】  
【化10】



【0028】式(10)において、 $R^1$  は、前記一般式

(1)におけるものと同様の基である。 $R^9$  は、例えば下記式(11)~(13)で示される基等の炭素数1~12の分枝状アルキレン基、下記式(14)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基又は下記式(15)で示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 $j$  は、3又は4である。

【0029】  
【化11】

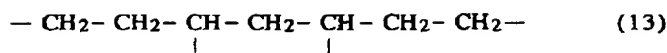


【0030】〔式(11)において、 $R^{10}$ はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。〕

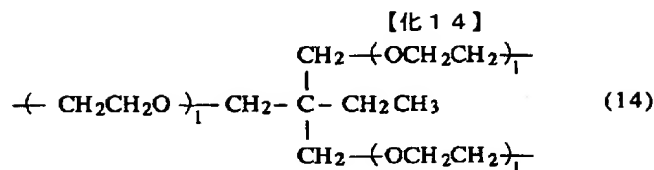
【0031】  
【化12】



【0032】  
【化13】



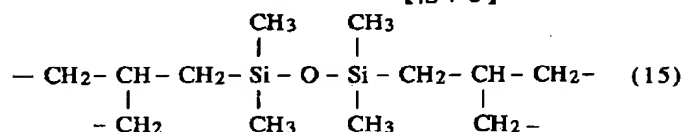
【0033】



【0034】【式(14)において、1は1~10の整数である。】

【0035】

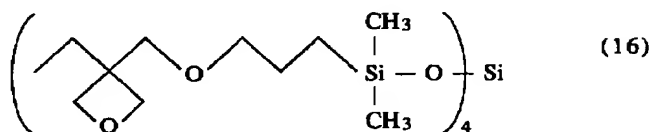
【化15】



【0036】3~4個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(16)で示される化合物等が挙げられる。

【0037】

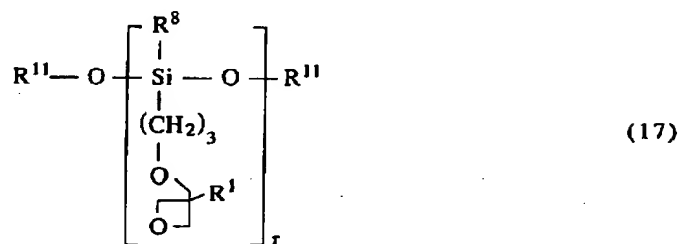
【化16】



【0038】さらに、上記した以外の1~4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記式(17)で示される化合物がある。

【0039】

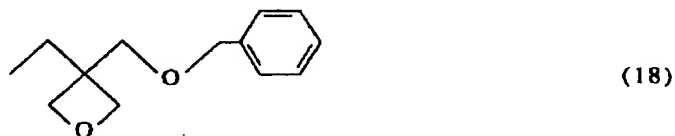
【化17】

【0040】式(17)において、R<sup>8</sup>は式(6)におけるものと同様の基である。R<sup>11</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1~4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、rは1~4である。

【0041】本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

【0042】

【化18】



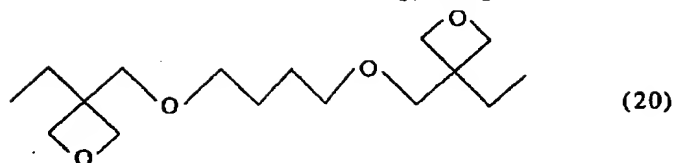
【0043】

【化19】



【0044】

【化20】



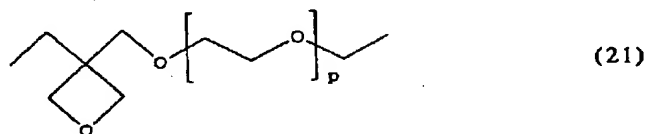
【0045】上記オキセタン環を有する化合物の製造方法は特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えばパティソン(D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79(1957))が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。

000程度の高分子量を有する、1~4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの例として、例えば以下の化合物が挙げられる。

【0047】

【化21】

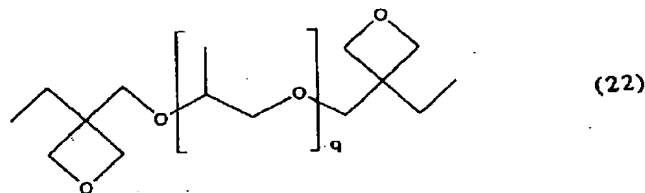
【0046】又、これら以外にも、分子量1000~5



【0048】ここで、pは20~200である。

【化22】

【0049】



【0050】ここで、qは15~100である。

【0051】

【化23】

【0052】ここで、sは20~200である。

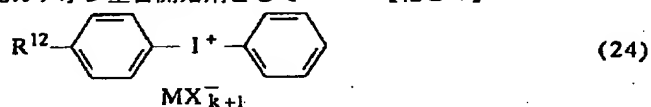
【0053】○光カチオン重合開始剤

本発明の組成物で使用する光カチオン重合開始剤として

は、種々のものを用いることができる。これらの開始剤として好ましいものとしては、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光カチオン重合開始剤を下に示す。

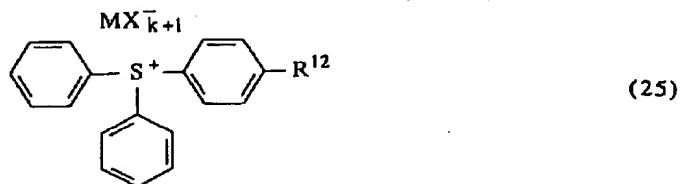
【0054】

【化24】



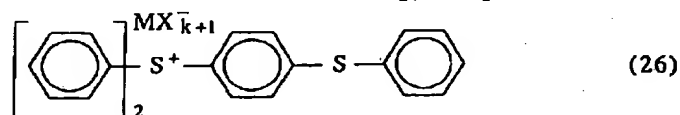
【0055】

【化25】



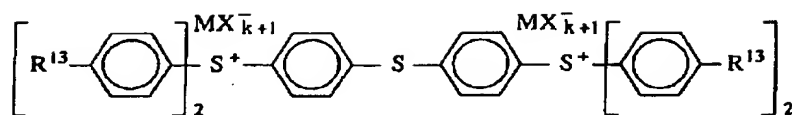
【0056】

【化26】



【0057】

【化27】

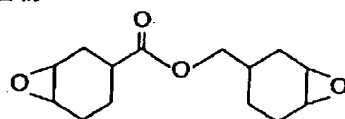


(27)

【0058】式中、 $\text{R}^{12}$ は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数1～18のアルコキシ基であり、 $\text{R}^{13}$ は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。Mは、金属好ましくはアンチモンであり、Xは、ハロゲン好ましくはフッ素であり、kは、金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は5である。光カチオン重合開始剤は、オキセタン環を有する化合物に対して、又これにさらにエポキシ基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基を有する化合物を含有させる場合は、それらの合計量に対して、0.1～20重量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。0.1重量%に満たない場合は、硬化性が十分なものでなくなり、他方、20重量%を越える場合は、光透過性が不良となり、均一な硬化ができなかったり、塗膜表面の平滑性が失われることがある。

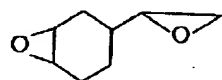
【0059】尚、1～4個のオキセタン環を有する化合物又は光カチオン重合開始剤を示す上記の各化学式においては、1分子中に存在する同一の記号で表される各基は、互いに同一でも異なっても良い。

【0060】○その他の配合物



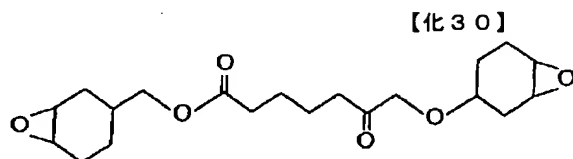
(28)

【0062】



(29)

【0063】



(30)

【0064】この場合、エポキシ基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物とエポキシ基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5～95重量部が好ましい。

【0065】本発明の第3発明は、第1発明又は第2発明の組成物に、さらにビニルエーテル基を有する化合物を含有する活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度をさら

に改善することができる。本発明の組成物には、上記した必須成分の他、必要に応じてその他の成分を配合することができる。本発明の第2発明は、第1発明の組成物に、さらにエポキシ基を有する化合物を含有する活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である。この場合、エポキシ化合物を組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度をさらに改善することができる。エポキシ基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、エポキシ基を1個有するエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル及びブチルグリシジルエーテル等があり、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物としては、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、テトラエチレンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。特に本発明では脂環式エポキシ化合物を使用することが好ましく、例えば、以下に示す化合物等が挙げられる。

【0061】

【化28】

【化29】

【化30】

に改善することができる。ビニルエーテル基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、ビニルエーテル基を1個有する化合物としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート及びシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。ビニルエーテル基を2個以上有する化合物としては、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリエチレンジグリコールジビニルエーテル及び



ノボラック型ジビニルエーテル等が挙げられる。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物の配合割合としては、上記1~4個のオキセタン環を有する化合物とビニルエーテル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5~95重量部が好ましい。

【0066】本発明の第4発明は、第1発明、第2発明又は第3発明の組成物に、さらに(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である。この場合、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物粘度の調整、組成物の塗膜硬度の改質を行うことができる。(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、(メタ)アクリロイル基を1個有する化合物としては、フェノール、ノニルフェノール及び2-エチルヘキサノールの(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を2個有する化合物としては、ビスフェノールA、イソシアヌル酸、エチレングリコール及びプロピレングリコールのジ(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を3個有する化合物としては、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及びイソシアヌル酸のトリ(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等があり、(メタ)アクリロイル基を4個以上有する化合物としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。又、ウレタン結合を主鎖とするウレタンアクリレート、エステル結合を主鎖とするポリエステルアクリレート、エポキシ化合物にアクリル酸を付加したエポキシ(メタ)アクリレート等の従来公知のアクリル系モノマー・オリゴマーなども挙げられる。この場合、(メタ)アクリロイル基を有する化合物の配合割合としては、上記1~4個のオキセタン環を有する化合物と(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5~95重量部が好ましい。本発明の第4発明においては、組成物に光ラジカル重合開始剤を配合する。光ラジカル重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、好ましいものとしては、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アリキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタンノン並びにアシルホスフィンオキシド

等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤の含有量は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物に対して0.01~20重量%であることが好ましい。

【0067】又、本発明においては、第1発明の組成物に、前記したエポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物並びに(メタ)アクリロイル基を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上を配合することもできる。この場合、これらの配合割合としては、硬化性成分である上記1~4個のオキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量100重量部を基準に、1~4個のオキセタン環を有する化合物を5~95重量部とすることが好ましい。

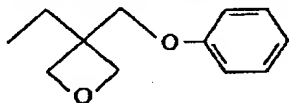
【0068】本発明の組成物には、上記必須成分の他、従来より粘着剤の分野で用いられている各種の添加剤、例えばレベリング剤、消泡剤、粘着性付与剤及び流動抑制剤を混合することも可能である。これらの配合量は、従来と同様の量配合すれば良く、通常は硬化性成分100重量部当たり100重量部までの量である。又、本発明の組成物では、そのガラス転移温度を低下させたり、その硬化物の粘着性能を高めることができるため、組成物に可溶性粘着性付与剤含有させることが好ましい。粘着性付与剤としては、種々のものが使用でき、例えばロジン系樹脂やテルペン系樹脂等の天然樹脂及びその誘導体、石油樹脂等の合成樹脂を挙げることができる。ロジン系樹脂としては、ガムロジン、トール油ロジン及びウッドロジン等の天然ロジン、水添ロジン、重合ロジン及びマレイン化ロジン等の変性ロジン、並びにロジングリセリンエステル、水添ロジングリセリンエステル及びロジンペンタエリスリトールエステル等のロジンエステル等がある。テルペン系樹脂としては、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン及びリモネン等のテルペン系樹脂、 $\alpha$ -ピネンフェノール樹脂及びジテルペンフェノール樹脂等のテルペンフェノール樹脂等がある。合成樹脂としては、脂肪族系、脂環族系、芳香族系の石油樹脂、クマロンインデン樹脂、スチレン樹脂、キシレン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂等がある。この他にも、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル及びポリ(メタ)アクリル酸、並びにこれらを構成する単量体から選ばれる2種以上を共重合したものが挙げられる。本発明では、これらの中でも特に芳香族系樹脂を配合することが好ましい。芳香族系樹脂としては、例えばメジチレン等のトリメチルベンゼン、キシレン又はジエチルベンゼン等のベンゼン環に2個以上のアルキル基が結合したアルキルベンゼンと、ホルムアルデヒドとを縮合して得られる、ベンゼン環がメチレン、アセタール又はエーテル結合等によって結合された構造を有するものが挙げられ、数平均分子量が200~1000である常温液状の樹脂が好ましい。このような芳香族系樹脂としては、例えば三井石油

化学(株)製ペトロジン、三菱ガス化学(株)製キシレン樹脂ニカノール及びゼネラル石油化学工業(株)製GP-Resin等が挙げられる。粘着性付与剤は、組成物対して50重量%以下の割合で含有することが好ましく、より好ましくは40重量%以下である。本発明の組成物は、本質的に有機溶剤を必要としないものであるが、組成物の希釈等を目的として必要に応じて有機溶剤を配合することができる。有機溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。有機溶剤の配合量は、硬化性成分の粘度によるが、通常は硬化性成分100重量部当たり100重量部までの量である。

【0069】本発明の組成物には、光カチオン重合開始剤又は／及び光ラジカル重合開始剤の他に、光増感剤を加えて、UV領域の波長を調整することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤としては、クリペロ[J. V. Crivello, Adv. in Polymer Sci., 62, 1(1984)]が開示しているものが挙げられ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びベンゾフラビン等がある。

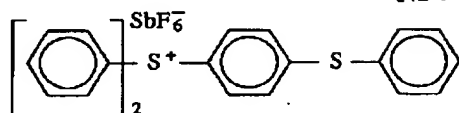
#### 【0070】○製造及び使用方法

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、通常行われている方法により、本発明の必須成分を、又は必須成分及び必要に応じてその他の成分を攪拌又は混合することにより得られる。本発明の組成物の使用方法も、従来活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物で行われている方法に従えばよい。例えば、紙、プラスチックフィルム又は金属箔等を支持体として、従来公知のロールコーティング、ダイコーティング又はナイフコーティング等の方法により、本発明の組成物を支持体表面に塗布した後、



(31)

#### 【0074】



(32)

【0075】得られた組成物について、以下の評価を行った。その結果を下記表2に示す。

#### 【0076】●評価

##### ○臭気性

得られた組成物の臭気の強さを評価した。尚、表2において、○、△及び×は、以下の意味を示す。

活性エネルギー線を照射して硬化させる方法等が挙げられる。本発明の組成物の塗装量も、使用する用途に応じて適宜選択すればよいが、好ましい塗装量としては5~200g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは20~80g/m<sup>2</sup>である。活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線により硬化させる場合に使用できる光源としては、様々なものを使用することができ、例えば加圧或いは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ又はカーボンアーク灯等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、種々の照射装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型又は共振変圧器型等が挙げられ、電子線としては50~1000eVのエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは100~300eVである。本発明では、安価な装置を使用することから、組成物の硬化に紫外線を使用することが好ましい。

#### 【0071】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の各例における部は重量基準である。

#### 【0072】実施例1

##### ●組成物の製造

オキセタン環を有する化合物として、下記オキセタン環を1個有する下記化合物(31)(以下成分Aという)100部、光カチオン重合開始剤として下記化合物(32)(以下成分Gという)5部及び芳香族系樹脂〔ペトロジン100、三井石油化学工業(株)製〕80部を攪拌混合し、活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を製造した。

#### 【0073】

##### 【化31】

##### 【化32】

○：ほとんど臭気なし

△：わずかに臭気が認められる

×：強い臭気が認められる

【0077】得られた組成物を、50μm厚のポリエステルフィルムにロールコーターを用いて塗工量20g/m<sup>2</sup>で塗布し、これに80W/cm、集光型の高圧水銀

ランプの下から10cm位置で、コンベアスピード10m/minの条件で5回照射した。得られた粘着剤シートについて、以下に示す粘着力、保持力及びボールタックを評価した。

【0078】○粘着力

粘着剤シートを、ステンレス板及びポリエチレン板に圧着し、JIS-K6854に従って、180度剥離試験を行った

【0079】○保持力

粘着剤シートをアルミ板に圧着し、40℃のオープン中で粘着剤シートの圧着側を下方に向けて水平に保持し、粘着剤シート1平方インチ当たり1kgの荷重が掛かるようにおもりを取り付け、粘着剤シートがアルミ板から剥離脱落するまでの時間(分)を測定した。

【0080】○ボールタック

粘着剤シートの圧着側を表にして角度30度の斜面上に貼り付けし、JIS-Z0237に従って測定した。

【0081】実施例2～7

実施例1で使用した芳香族系樹脂80部と表1で示す組成の成分を使用した以外は、実施例1と同様にして活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を製造した。得られた組成物及び粘着シートについて、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

【0082】比較例1～3

実施例1で使用した芳香族系樹脂80部と表1で示す組成の成分を使用した以外は、実施例1と同様にして活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を製造した。得られた組成物及び粘着シートについて、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

【0083】

【表1】

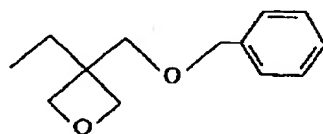
	A	B	C	D	E	F	G	H
実施例1	100						5	
実施例2	50	50					5	
実施例3		80		20			5	
実施例4		80	10		10		5	
実施例5	80					20	4	1
実施例6	80			10		10	4	1
実施例7	40	40	10		10		5	
比較例1					100		5	
比較例2				75	25		5	
比較例3				20		80	4	1

【0084】表1において、各数字は部を示す。又、表1において、成分B～Hは、以下の化合物を示す。

【0085】・成分B〔1個のオキセタン環を有する下式(33)の化合物〕

【0086】

【化33】

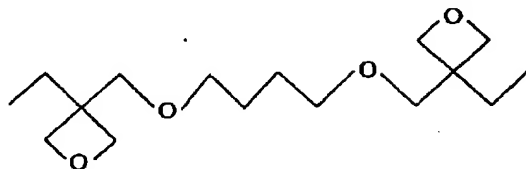


(33)

【0087】・成分C〔2個のオキセタン環を有する下式(34)の化合物〕

【0088】

【化34】

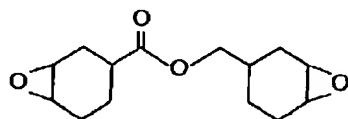


(34)

【0089】・成分D〔2個のエポキシ基を有する下式(35)の化合物〕

【0090】

【化35】

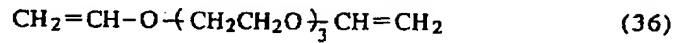


(35)

【0091】・成分E〔2個のビニルエーテル基を有する下式(36)の化合物〕

【0092】

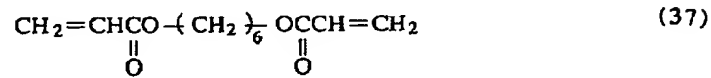
【化36】



【0093】・成分F〔2個のアクリロイル基を有する下式(37)の化合物〕

【0094】

【化37】



【0095】・成分H〔光ラジカル重合開始剤である下式(38)の化合物〕

【0096】

【化38】



【0097】

【表2】

	臭気性	粘着力 <sup>1)</sup> ステンレス	粘着力 <sup>1)</sup> PE <sup>2)</sup>	保持力 <sup>3)</sup>	ボール タック
実施例1	○	1175	205	90	8
実施例2	○	1020	260	NC	8
実施例3	○	950	165	NC	5
実施例4	△	1040	170	NC	6
実施例5	○	990	155	NC	7
実施例6	○	880	140	85	7
実施例7	△	695	105	NC	6
比較例1	×	0 <sup>4)</sup>	0 <sup>4)</sup>	0 <sup>4)</sup>	2 <sup>4)</sup>
比較例2	×	0	0	0	2
比較例3	×	100	0	0	2

【0098】1) 単位: g/25mm

2) PE: ポリエチレン

3) 100分後においても脱落しないものは、NCと記した。

4) 硬化したが、粘着性が認められなかった。

【0099】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は、臭気の問題がなく、その硬化物が種々の粘着性能に優れるものであり、極めて実用性の高いものである。

【図23】

